

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-101301

(43)Date of publication of application : 21.04.1998

(51)Int.Cl.

C01B 3/26  
B01J 27/224  
B01J 35/02  
B01J 35/06

(21)Application number : 08-271324

(71)Applicant : ISUZU MOTORS LTD

(22)Date of filing : 24.09.1996

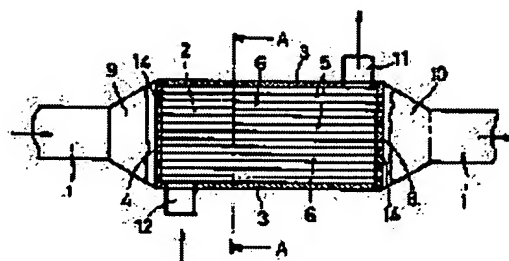
(72)Inventor : SAKAMOTO TAKAYUKI  
SEKIYAMA YOSHIO

## (54) ALCOHOL REFORMING DEVICE HAVING CATALYST CARRIER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an alcohol reforming device having a catalyst carrier for covering an alcohol to a reforming gas by activating a catalyst with thermal energy.

**SOLUTION:** The alcohol reforming device having the catalyst carrier is for thermally decomposing the alcohol by using the thermal energy of a waste gas. The reforming device has a reforming casing 3 connected to an exhaust pipe 1, forming a space part 5 through which the alcohol is passed, and having a catalyst carrier filled in the space part 6 and an exhaust gas pipe 6 which is arranged so as to run through the catalyst carrier in the reforming casing 3 and through which the exhaust gas is passed. The catalyst carrier is formed by carrying the catalyst on a fibrous material composed of a heat resistant Si-Ti-C-O based ceramic.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-101301

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

C 0 1 B 3/26

C 0 1 B 3/26

B 0 1 J 27/224

B 0 1 J 27/224

M

35/02

35/02

G

35/06

35/06

J

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-271324

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月24日

(71) 出願人 000000170

いすゞ自動車株式会社

東京都品川区南大井 6 丁目 26 番 1 号

(72) 発明者 坂本 隆行

神奈川県藤沢市土棚 8 番地 株式会社い

すゞセラミックス研究所内

(72) 発明者 関山 恵夫

神奈川県藤沢市土棚 8 番地 株式会社い

すゞセラミックス研究所内

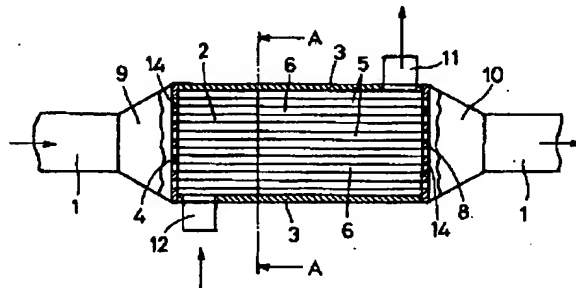
(74) 代理人 弁理士 尾仲 一宗 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 触媒担体を持つアルコール改質装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、触媒を熱エネルギーで活性化してアルコールを改質ガスに転化する触媒担体を持つアルコール改質装置を提供する。

【解決手段】 この触媒担体を持つアルコール改質装置は、排気ガスの熱エネルギーを利用してアルコールを熱分解させて改質するものであり、排気管 1 に接続され且つアルコールが通過する空間部 6 を形成すると共に空間部 6 に触媒担体 7 を充填した改質ケーシング 3、改質ケーシング 3 内の触媒担体 7 を貫通するように配設された排気ガスが通過する排気ガスパイプ 5 を有する。触媒担体 7 は、耐熱性の Si-Ti-C-O 系セラミックスから成る繊維材に触媒を担持して構成されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高温ガスの熱エネルギーを利用してアルコールを熱分解させて改質する触媒担体を持つアルコール改質装置において、高温ガス通路に接続され且つアルコールが通過する通路を形成すると共に前記通路に前記触媒担体を充填した改質ケーシング、及び前記改質ケーシング内の前記触媒担体を接触貫通するように配設され且つ高温ガスが通過するガス通路を形成する高温ガスパイプを有し、前記触媒担体が耐熱性のSi-Ti-C-O系セラミックスから成る繊維材に触媒を担持して構成されていることを特徴とする触媒担体を持つアルコール改質装置。

【請求項2】 前記高温ガスはエンジンから排出される排気ガスであり、前記アルコールを前記触媒担体に接触させて改質した改質ガスはエンジンの燃料として使用されることを特徴とする請求項1に記載の触媒担体を持つアルコール改質装置。

【請求項3】 前記触媒担体を構成する前記繊維材中に、前記繊維材を加熱するためのヒータが組み込まれていることを特徴とする請求項1又は2に記載の触媒担体を持つアルコール改質装置。

【請求項4】 前記触媒担体は、不活性ガス中で前記Si-Ti-C-O系セラミックスの繊維を1500℃以上に加熱させ、その線材外周面に触媒を担持させたことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の触媒担体を持つアルコール改質装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、メタノール等のアルコールを触媒を用いて改質燃料に転化する触媒担体を持つアルコール改質装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、アルコールエンジンでは、エンジンからの排気ガス中の炭酸ガス、炭化物の含有量は、ガソリン、軽油等の燃料に比較して非常に少ないものである。ところが、アルコール燃料を使うアルコールエンジンでは、アルコールがガソリンに比較して気化するための潜熱が高く、気化し難いという性質を有している。しかも、燃料噴射ノズルから燃焼室内の圧縮空気中に噴射されたアルコール燃料は、気化のために圧縮空気及び燃焼室壁面の温度を低下させて着火を悪化させる。アルコールエンジンにおいて、アルコールの改質により燃費率の改善を図ることは、従来良く知られていることである。即ち、アルコールは、熱分解によって水素ガスH<sub>2</sub>と一酸化炭素COに分解し、メタノール燃料が改質される。

【0003】従来、アルコール改質装置は、アルミナハニカム等のハニカム、メタルフォーム等のフォームにメタノール改質触媒であるパラジウムPdを担持させた触媒担体をケーシングに充填し、エンジンの排気ガスの排

気熱を排気管から受熱してアルコール改質触媒の助けでメタノール等のアルコールをCOとH<sub>2</sub>に改質し、該改質ガスを燃料としてエンジンに供給するものであり、石油代替、低燃費化を達成できるものである。例えば、アルコール改質ガスエンジンとして、実開昭60-128961号公報、特開平3-145558号公報、特開平6-285144号公報等に開示されたものがある。

【0004】実開昭60-128961号公報に開示されたメタノール改質ガス発生装置は、排気ガスが流動する外被体内に収容されたメタノール改質器のメタノール流路を複数の管体で構成し、管体内に粒状のメタノール改質触媒を収容し、管体に多数のフィンを設けたものである。

【0005】また、特開平6-285144号公報に開示された脱臭装置は、セラミック繊維を骨格とする担持体に銅及びマンガンを主成分とする金属酸化物を含有させた第1脱臭体と、セラミック繊維を骨格とするゼオライト多孔体に金と鉄の金属酸化物を含有させた第2脱臭体と、第1脱臭体と第2脱臭体を内包するケースから構成されている。

【0006】また、特開平3-145558号公報に開示されたアルコール改質エンジンは、ハニカムリアクタを排気ポートに設けたものである。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のようなアルコール改質装置では、アルコールの改質に必要な熱エネルギーとして、排気ガスの熱エネルギーを利用する場合に、エンジン始動時や部分負荷時には、排気温度が低く、アルコール改質装置における触媒が活性化されないため、改質反応が行われない現象が発生する。また、排気管を通る排気ガスからの熱エネルギーを吸収する場合に、排気ガスとアルコール燃料との接触面積が大きくとれないため、温度効率がアップできず、改質効率が低下することになる。

【0008】また、上記の触媒担体を持つアルコール改質装置は、触媒担体である金属フォーム担体と、熱源である排気管を結合させた後では、担持体へ触媒を均一に担持することは困難である。また、前掲特開平6-285144号公報に開示された脱臭装置は、無機系バインダによって触媒成分とセラミック繊維を混合したスラリーを焼結することにより製造されているので、流路抵抗が大きくなり、改質表面が小さくなる傾向がある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】この発明の目的は、上記の課題を解決することであり、排気ガスの熱エネルギーを触媒を活性化させる熱源として用い、排気熱を熱伝導及び排気ガス通路の排気管からの輻射熱を利用して触媒担体に効率的に伝達させ、アルコール燃料を触媒の助けで水素ガスと一酸化炭素を有する燃料に改質し、装置の効率化と小型化を可能とし、更に、エンジン始動時や部分

負荷時の排気ガス温度が低い場合に、ヒータによって触媒担体を加熱させて活性化できる触媒担体を持つアルコール改質装置を提供することである。

【0010】この発明は、高温ガスの熱エネルギーを利用してアルコールを熱分解させて改質する触媒担体を持つアルコール改質装置において、高温ガス通路に接続され且つアルコールが通過する通路を形成すると共に前記通路に前記触媒担体を充填した改質ケーシング、及び前記改質ケーシング内の前記触媒担体を接触貫通するように配設され且つ高温ガスが通過するガス通路を形成する高温ガスパイプを有し、前記触媒担体が耐熱性のSi-Ti-C-O系セラミックスから成る繊維材に触媒を担持して構成されていることを特徴とする触媒担体を持つアルコール改質装置に関する。

【0011】また、この触媒担体を持つアルコール改質装置において、前記高温ガスはエンジンから排出される排気ガスであり、前記アルコールを前記触媒担体に接触させて改質した改質ガスはエンジンの燃料として使用されるものである。

【0012】また、前記触媒担体は、不活性ガス中で前記Si-Ti-C-O系セラミックスの繊維を1500℃以上に加熱させ、その線材外周面に触媒を担持させたものである。

【0013】前記触媒担体を構成するSi-Ti-C-O系セラミックスは、Si-Ti-C-O系繊維中のSiとCとを反応させることにより、担持体となるSiC繊維を増大させ、SiC繊維にアルコール改質触媒のPdを担持させる。上記セラミック繊維にPdを担持させる場合に、それらを長時間加熱すると、繊維自体が細かくなり過ぎるので、30分程度が適当である。このとき、前記触媒担体は、不活性ガス中でSi-Ti-C-O系セラミックスの繊維を1500℃以上に加熱させ、その線材外周面に触媒を担持させることが適正であり、繊維中の成分を利用して担持体のSiCを合成することができる。即ち、Si-Ti-C-O系セラミックスを主成分とするセラミック繊維を不活性ガス中に保持し、触媒の担持処理によって反応に温度依存性を持つSiCが繊維中のCとSiにより結晶成長し、改質触媒の担持体SiCの増加を図ることができる。

【0014】また、前記触媒担体を構成する前記繊維材中に、前記繊維材を加熱するためのヒータが組み込まれている。即ち、電気絶縁性の高いセラミック繊維を担持体とするので、触媒担体を加熱するためのヒータを組み込んだ通電発電型の改質装置を形成することができる。

【0015】この触媒担体を持つアルコール改質装置は、上記のように、排気ガス熱を利用するために設置した排気ガス通路管の間の空間に触媒を担持したセラミック繊維を充填し、空間へメタノールを流し込むことにより、セラミック繊維に伝導された排気ガス熱が、メタノールを気化させる。気化メタノールは繊維に担持された

触媒によってCOとH<sub>2</sub>に改質される。触媒を担持したセラミック繊維にメタノールを直接接触させることで、メタノールの触媒への接触表面積を広く取れ、温度効率及び改質効率を向上させることができる。また、メタノールがセラミック繊維を通過するので、圧力損失は増大せず、単位時間あたりに供給する液体メタノール量を多くできる。

【0016】また、前記Si-Ti-C-O系繊維は、引張強度及び耐熱温度が従来のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>繊維等に比較して高いため、前記Si-Ti-C-O系繊維に排気ガスを直接接触させることができる。更に、炭化ケイ素のセラミック繊維は黒色であり、排気ガス通路管からの輻射熱の有効利用が図れ、改質効率が向上する。この触媒担体を持つアルコール改質装置は、アルコール燃料を排気熱によって熱分解させて高効率に改質でき、燃料の着火性を向上させると共に熱エネルギーを向上させ、排気ガスエネルギーを利用して排気ガスエネルギーを有効に回収する。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、この発明による触媒担体を持つアルコール改質装置の実施例を説明する。図1はこの発明による触媒担体を持つアルコール改質装置の一実施例を示す概略説明図である。この触媒担体を持つアルコール改質装置は、メタノール等のアルコールを燃料とするエンジンであり、アルコール燃料を熱分解させて一炭酸ガスCOと水素ガスH<sub>2</sub>とから成る改質ガスに転化させて熱効率を向上させるものである。この触媒担体を持つアルコール改質装置は、例えば、エンジンの排気管に組み込み、改質した燃料を吸気系に送り込むように構成できるものである。

【0018】この触媒担体を持つアルコール改質装置は、例えば、燃料タンクからのアルコール燃料をアルコール供給通路12を通じてアルコール改質装置2へ供給し、アルコール改質装置2で排気ガスの熱を利用してアルコール改質装置2内に充填された触媒担体7を活性化させ、アルコール燃料をCOとH<sub>2</sub>に熱分解して改質ガスに転化させる。転化された改質ガスは、例えば、改質ガス供給通路11を通じて吸気管へ供給され、エンジンで消費される。

【0019】この触媒担体を持つアルコール改質装置は、高温ガスの排気ガス熱エネルギーを利用してアルコールを熱分解させて改質する触媒を担持したものであり、主として、エンジンの排気管1に組み込まれた改質ケーシング3、改質ケーシング3内に配置された排気熱を利用してアルコール燃料を熱分解させて改質するアルコール改質装置2、アルコール改質装置2で改質された改質ガスをエンジンの吸気管或いは貯留手段に供給する改質ガス供給通路11、及びアルコール改質装置2にメタノール等のアルコールを供給するアルコール供給通路12から構成されている。改質ケーシング3の入口9には、

入口側多孔付き遮蔽板4が配置され、また、改質ケーシング3の入口9には入口側多孔付き遮蔽板4が配置され、出口10には出口側多孔付き遮蔽板8が配置されている。

【0020】改質ケーシング3の空間部6には、排気ガスが流れるガス通路を形成する多数の排気ガスパイプ5が接触すること無く隔置して配設されると共に、その空間部6に排気ガスパイプ5を覆うように配置された触媒担体7が充填されている。排気ガスパイプ5は、入口側多孔付き遮蔽板4と出口側多孔付き遮蔽板8とのそれぞれの孔14に接続され、それによって、改質ケーシング3内の空間部6は遮蔽板4、8及び排気ガスパイプ5によって密封され、排気ガスが空間部6に流入しないように構成されている。触媒担体7は、アルコールを排気ガスの熱エネルギーで活性化させた触媒によって改質するために配置されている。排気ガスパイプ5は、改質ケーシング3の入口9から出口10へと長手方向に延びている。また、改質ケーシング3の空間部6には、改質ガス供給通路11及びアルコール供給通路12が接続されている。アルコール燃料がアルコール供給通路12から空間部6へ供給され、空間部6でアルコールが改質ガスに転化されて改質ガスが改質ガス供給通路11から所定の場所へ送り込まれる。

【0021】この触媒担体を持つアルコール改質装置は、特に、触媒担体7を耐熱性のSi-Ti-C-O系〔例えば、チラノ(商標名)〕セラミックスから成る繊維材に触媒を担持して構成されていることを特徴とする。Si-Ti-C-O系セラミックスから成る繊維材は、繊維径8.5 $\mu$ mのサイズを使用した。触媒担体7は、不活性ガス中でSi-Ti-C-O系セラミックスの繊維を1500℃以上に加熱させ、その線材外周面に触媒を担持させることができる。触媒担体7は、多数の排気ガスパイプ5を流れる排気ガス熱によって熱伝導で加熱され、セラミック繊維の担持体に担持されているPdの触媒は活性化される。その時、Si-Ti-C-O系セラミック繊維は、炭化ケイ素を含み、黒色であるので、排気ガス通路管である排気ガスパイプ5からの熱輻射によって加熱されるので、温度効率が向上する。触媒担体7は、Si-Ti-C-O系セラミック繊維を担持体に構成しているため、その比表面積が極端に大きくなり、改質ケーシング3の入口9から触媒担体7内に導入されたメタノール蒸気が効率良く改質される。

【0022】また、Si-Ti-C-O系セラミック繊維の担持体にアルコールを改質するための触媒であるパラジウム(Pd)を担持させるため、Ar等の不活性ガスの雰囲気温度を1500℃以上に加熱する必要がある。Si-Ti-C-O系セラミック繊維が1500℃以上になると、SiがCと選択的に反応し、Si-Ti-C-O系セラミック繊維において、SiCが増加することになり、触媒を担持する担持体を形成する。即ち、

不活性ガス中でSi-Ti-C-O系セラミック繊維を1500℃以上で30分間加熱すると、温度依存性を持つSiCが繊維中のCとSiにより結晶成長し、改質繊維の担持体SiCの増加を図ることができる。従って、触媒担体7を改質ケーシング3に充填するのに先立って、予めSi-Ti-C-O系セラミック繊維に触媒を担持させて触媒担体7を作製する。

【0023】この触媒担体を持つアルコール改質装置は、Si-Ti-C-O系セラミック繊維を用いたものであるが、比較のため、従来のアルミナハニカム、セラミックフォーム、メタルフォーム及びペレットに、触媒を担持させた触媒担体の比較品を作製した。本発明品とこれらの比較品の改質表面積と面積比とを測定したところ、次のとおりであった。本発明品は、改質表面積が4.480m<sup>2</sup>であり且つ面積比は9.11であった。これに対して、アルミナハニカムの比較品は、改質表面積が0.475m<sup>2</sup>であり且つ面積比は0.97であった。セラミックフォームの比較品は、改質表面積が0.895m<sup>2</sup>であり且つ面積比は1.82であった。メタルフォームの比較品は、改質表面積が0.895m<sup>2</sup>であり且つ面積比は1.82であった。ペレットの比較品は、改質表面積が0.492m<sup>2</sup>であり且つ面積比は1.0であった。上記のことより、本発明によるSi-Ti-C-O系セラミック繊維から成る触媒担体7は、従来のハニカムタイプ、フォームタイプ、或いはペレットタイプに比較して大幅に表面積が大きくなることが分かる。

【0024】また、Si-Ti-C-O系セラミック繊維及びカーボン繊維とについて、熱処理温度(℃)に対する引張強度(kg/mm<sup>2</sup>)の関係は、図4に示す通りである。引張強度の変化は、空気中で1時間熱処理した後の強度を測定したものである。Si-Ti-C-O系セラミック繊維としては、半導体の相違するものを選択している。図4から分かるように、Si-Ti-C-O系セラミック繊維の耐熱性がカーボン繊維等に比較して高く、そのため、高温の排気ガスを流したとしても引張強度が低下せず、劣化しないことが分かる。従って、Si-Ti-C-O系セラミック繊維を触媒担体7として使用した場合に、そのままの繊維の状態で直接高温ガスに晒すことができ、従って、アルコールガス、改質ガスの流通抵抗を低減でき、アルコールガスの触媒担体7への接触面積を増大させることができる。

【0025】この触媒担体を持つアルコール改質装置は、図3に示すように、触媒担体7を構成するSi-Ti-C-O系繊維材中に、Si-Ti-C-O系繊維材を加熱するためのヒータ13が組み込まれているものを使用することができる。ヒータ13は、例えば、金網等で形成され、排気ガスパイプ5に垂直方向に隔置して複数個配置することができる。この場合には、アルコール改質装置2内の温度を検出するため、温度センサ等のセ

ンサを設け、例えば、温度センサとしては、アルコール改質装置2内の温度がアルコール燃料が熱分解する所定の温度以上の高温になっているか否かを検出するように構成することができる。例えば、エンジン始動時や部分負荷時において、排気ガス温度が低い場合に、アルコール燃料を改質するため、触媒担体7を活性化するため温度以下であれば、コントローラの指令によってヒータ13に通電し、触媒担体7を加熱し、触媒が活性化するため温度にまで昇温させる。

【0026】

【発明の効果】この発明による触媒担体を持つアルコール改質装置は、上記のように、改質部の表面積を格段に大きく構成でき、改質効率を向上でき、所定の改質部の表面積を確保できる構成とすれば、装置自体を小型化できる。また、このアルコール改質装置は、触媒担体を構成するSi-Ti-C-O系セラミック繊維そのものを高温ガスに直接接触するように構成できるので、ガスの通路抵抗を低減して圧力損失を低下させることができ、改質のための表面積を大きく構成でき、装置そのものを小型化することができ、スペースに制約のある車両への搭載性を良好にする。また、前記触媒担体を作製する場合に、予めセラミック繊維を1500℃以上に加熱させて触媒を担持させるので、従来のように、担持体を排気ガス通路に組み付け後に触媒を担持する必要がなく、改\*

\*質装置の形状の設計の自由度が大きくなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による触媒担体を持つアルコール改質装置の一実施例を示す概略説明図である。

【図2】図1の触媒担体を持つアルコール改質装置の線A-Aにおける断面図である。

【図3】Si-Ti-C-O系繊維の保持構造の一実施例を示す斜視図である。

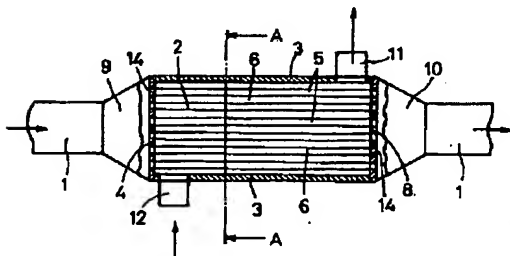
【図4】Si-Ti-C-O系繊維の熱処理温度に対する引張強度を示すグラフである。

10

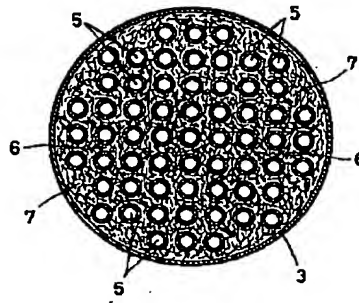
【符号の説明】

- 1 排気管
- 2 アルコール改質装置
- 3 改質ケーシング
- 4 入口側多孔付き遮蔽板
- 5 排気ガスパイプ
- 6 空間部
- 7 触媒担体
- 8 出口側多孔付き遮蔽板
- 9 入口
- 10 出口
- 11 改質ガス供給通路
- 12 アルコール供給通路
- 13 ヒータ

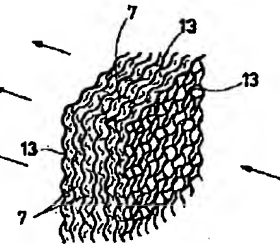
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

